

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/070928 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 471/04**,  
471/16, 487/16, 513/04, C09B 57/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000305

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Januar 2005 (14.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 003 888.0 27. Januar 2004 (27.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **METZ, Thomas**  
[DE/DE]; Kettelerstrasse 16a, 64646 Heppenheim (DE).  
**PLÜG, Carsten** [DE/DE]; In der Grube 18, 64342 See-  
heim-Jugenheim/Ober-Beerbach (DE).

(74) Anwälte: **HÜTTER, Klaus** usw.; Clariant Gmbh, Patente,  
Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

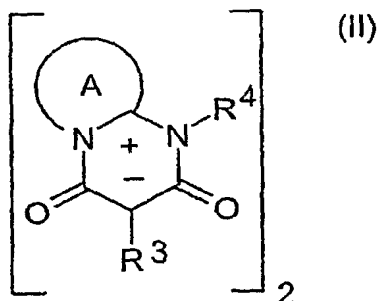
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 2,4-DIOXOPYRIMIDINE-BASED MESOIONIC PIGMENTS

(54) Bezeichnung: MESOIONISCHE PIGMENTE AUF BASIS VON 2,4-DIOXOPYRIMIDINEN



(57) Abstract: The invention relates to the dimeric compound formula of for-  
mula (II), wherein the two monomer units are linked with each other either via R<sup>3</sup>  
or via R<sup>4</sup>; the ring A is a five- or six-membered heteroaromatic ring, one of the  
groups R<sup>3</sup> or R<sup>4</sup> is an unsubstituted or substituted phenylene radical, the remain-  
ing group R<sup>3</sup> or R<sup>4</sup> is a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkyl, an unsubstituted or substi-  
tuted phenyl, benzyl, benzanilide or naphthyl; or wherein the group NR<sup>4</sup> together  
with the ring A constitutes a five- or six-membered heterocycle that can be an-  
nelated with a benzene ring, and R<sup>3</sup> is an unsubstituted or substituted phenylene  
radical. The inventive compounds can be used for pigmenting high-molecular  
organic materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine dimere Verbindung der  
Formel (II) wobei die beiden monomeren Einheiten entweder über R<sup>3</sup> oder  
über R<sup>4</sup> miteinander verknüpft sind; der Ring A ein fünf- oder sechsgliedriger

heteroaromatischer Ring ist einer der Reste R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenylradikal, der andere der Reste  
R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl; Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl;  
oder wobei die Gruppe NR<sup>4</sup> zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclen bildet, der noch mit einem Benzolring  
anelliert sein kann, bildet, und R<sup>3</sup> ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenylradikal ist. Die Verbindungen lassen sich zum  
Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien einsetzen.

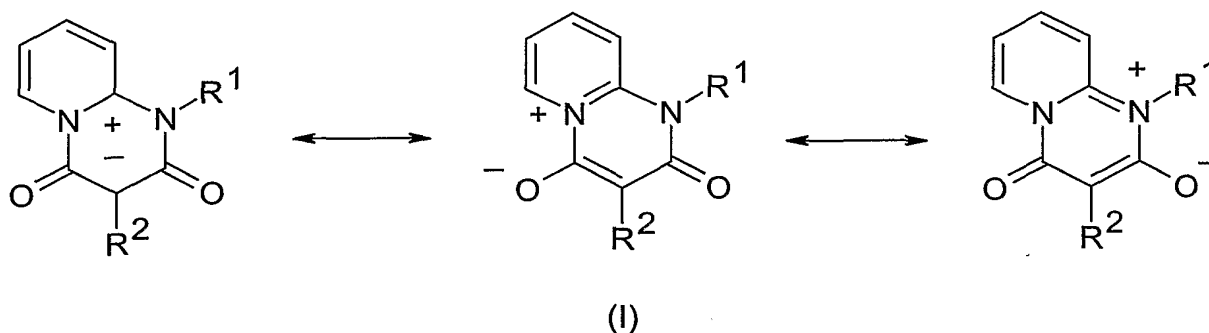
WO 2005/070928 A1

## Beschreibung

## MESOIONISCHE PIGMENTE AUF BASIS VON 2,4-DIOXOPYIMIDINEN

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue, mesoionische Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pigmente.

In der Literatur [W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, Heterocycles 1982, 19, 1083-1148; C. Wentrup et al., J.Chem.Soc, Perkin Trans 2 2000, 2096-2108] sind  
10 mesoionische Verbindungen der Formel (I)



- beschrieben, wobei die Radikale  $R^1$  für Methyl oder Phenyl und  $R^2$  für Methyl oder  
15 Wasserstoff stehen. Im Folgenden wird für Mesoionen nur die zuerst gezeigte Darstellungsweise verwendet.

Diese Verbindungen zeigen hohe Schmelzpunkte und sind als gelbe Kristalle beschrieben. Bei Ihrer Herstellung fiel auf, dass sie Festkörperfluoreszenz zeigen, aber als Pigmente aufgrund ihrer geringen Farbstärke nicht geeignet sind.

20

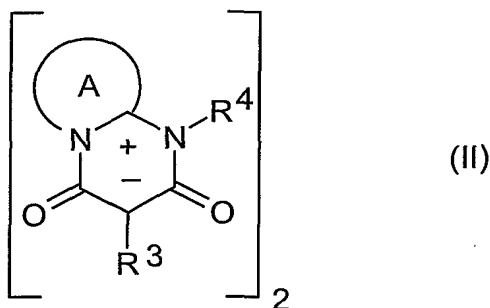
Festkörperfluoreszierende Pigmente sind ausgesprochen selten. Kommerziell erhältliche Farbmittel wie Pigment Gelb 101 und die so genannten Fluoreszenzpigmente, die auf Inkorporation von Farbstoffen in Polymere beruhen, befriedigen den Bedarf nicht, da die Lichtbeständigkeit dieser Pigmente für viele  
25 Anwendungsgebiete nicht ausreicht.

Es bestand die Aufgabe, leuchtend bunte und vorzugsweise fluoreszierende Pigmente bereitzustellen, die die hohen Echtheitseigenschaften von Pigmenten, wie Temperaturbeständigkeit, Licht- und Lösemittlechtheit sowie Migrationsbeständigkeit, mit der Brillanz von Fluoreszenzfarbstoffen verbinden.

5

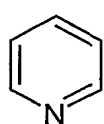
Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Dimerisierung von Verbindungen der Formel (I) über eine Phenylenbrücke die Farbstärke deutlich erhöht und zudem Materialien mit Pigmentcharakter erhalten werden.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dimere Verbindungen der Formel (II)

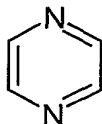


wobei die beiden monomeren Einheiten entweder über  $R^3$  oder über  $R^4$  miteinander verknüpft sind;

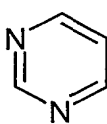
15 der Ring A ein fünf- oder sechsgliedriger heteroaromatischer Ring der Struktur A1 bis A7 ist



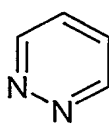
A1



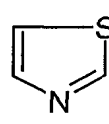
A2



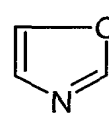
A3



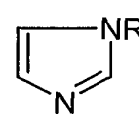
A4



A5



A6



A7

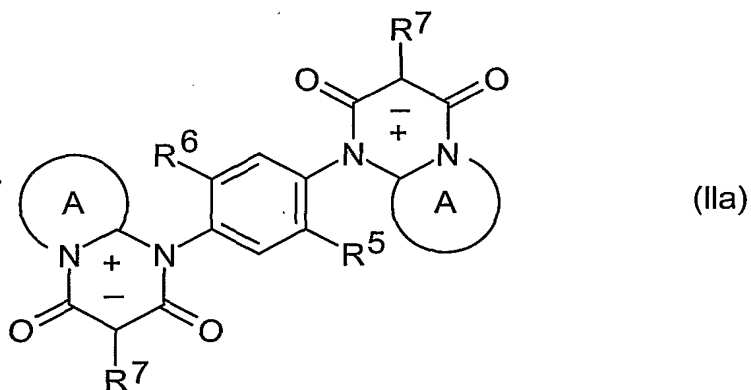
20

wobei die Ringe A1 bis A7 unsubstituiert, mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert und/oder mit einem Benzolring anelliert sind, einer der Reste  $R^3$  oder  $R^4$  ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylradikal,

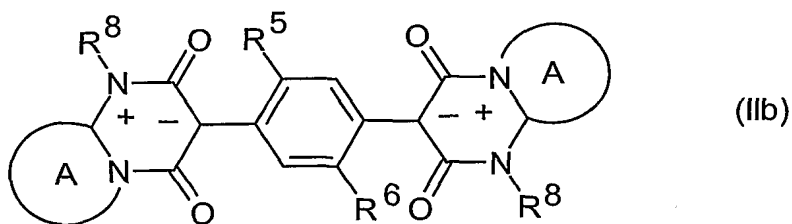
der andere der Reste  $R^3$  oder  $R^4$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy, Nitro, Phenyl, Alkoxycarbonyl, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Aminocarbonyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder Naphthyl; oder wobei die Gruppe  $NR^4$  zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet, und  $R^3$  ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylenradikal ist; und R ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet.

10

Bevorzugte Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb)



15



wobei A wie zuvor definiert ist,

20  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen, vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Chlor, stehen;

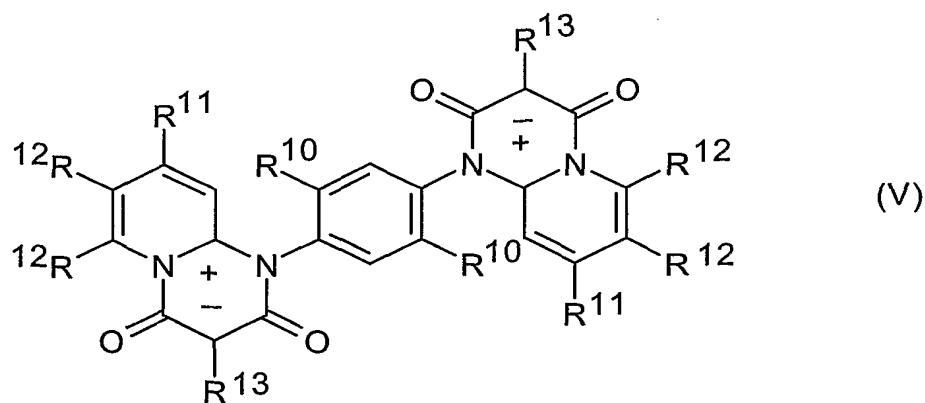
$R^7$  und  $R^8$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit 1, 2, 3 oder 4 Resten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro, Phenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{Di}(C_1\text{-}C_3\text{-Alkyl})\text{amino}$ ,  $\text{Di}(C_1\text{-}C_3\text{-Alkyl})\text{-aminocarbonyl}$ ,  $(C_1\text{-}C_3\text{-Alkyl})\text{-aminocarbonyl}$ , Aminocarbonyl und/oder Chlor substituiertes Phenyl,

5 Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl stehen;

oder wobei die Gruppe  $\text{NR}^8$  zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, wie z.B. Pyrrol oder ein Benzopyrrol, bildet.

10 Das zuvor in der Definition für  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$  und  $R^8$  genannte Phenylradikal ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe 1-, 2-, 3-Methyl-, Ethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Diethylamino-, Chlorphenyl, 2,5-Dichlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-4-methoxy- und 4-Nitrophenyl.

15 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (V)

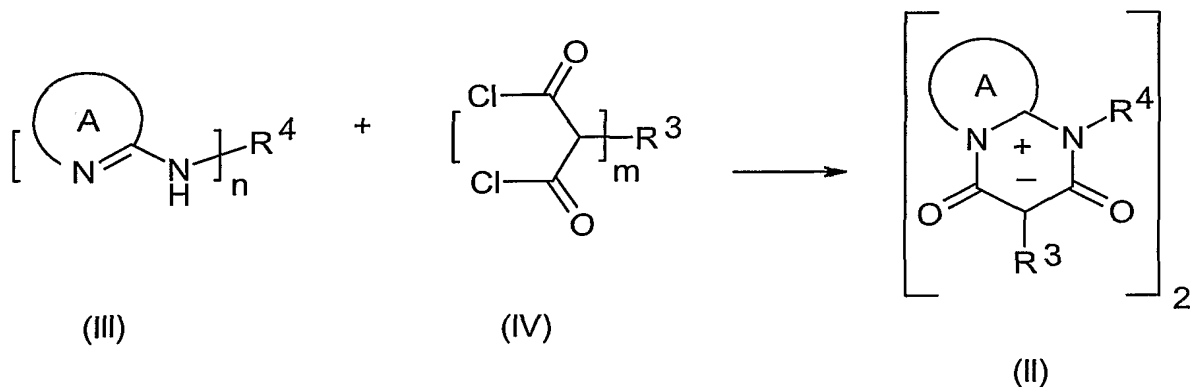


worin

- 20  $R^{10}$  Wasserstoff, Methyl oder Chlor,  
 $R^{11}$  Wasserstoff oder Methyl,  
 $R^{12}$  Wasserstoff oder zwei benachbarte Reste  $R^{12}$  gemeinsam den  
zweiwertigen Rest  $C_4H_4$ , und  
 $R^{13}$  Methyl oder Phenyl bedeuten.

Je nach Verknüpfung der mesoionischen Verbindungen gemäß Formel (IIa) oder (IIb) eröffnet sich für die Pigmente ein breites Farbspektrum, das einen Zugang zu gelben, roten und grünen Pigmenten ermöglicht.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (II) können aus N-substituierten Ringen vom Typ A mit Amidinstruktur (III) und substituierten Malonylchloriden (IV) nach dem folgenden Schema hergestellt werden.



10

wobei entweder  $m = 2$  und  $n = 1$ , oder  $m = 1$  und  $n = 2$  bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

- 15 (a) ein Äquivalent der Verbindung der Formel (III) mit  $n$  gleich 2 mit etwa zwei Äquivalenten der Verbindung der Formel (IV) mit  $m$  gleich 1; oder  
 (b) ein Äquivalent der Verbindung der Formel (IV) mit  $m$  gleich 2 mit etwa zwei Äquivalenten der Verbindung der Formel (III) mit  $n$  gleich 1, kondensiert.

20

Im Fall von (a) werden in das Reaktionsgemisch vorteilhaft auf ein Mol-Äquivalent der Verbindung (III) 2 bis 5 Mol-Äquivalente, vorzugsweise 3,5 bis 4 Mol-Äquivalente, der Verbindung (IV) eingesetzt.

- Im Fall von (b) werden in das Reaktionsgemisch vorteilhaft auf ein Mol-Äquivalent der Verbindung (IV) 2 bis 3 Mol-Äquivalente, vorzugsweise 2 bis 2,5 Mol-Äquivalente, der Verbindung (III) eingesetzt.
- 25

Die Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind literaturbekannt oder analog zu bekannten Verfahren zugänglich [T. Hisano, T. Matsuoka, K. Tsutsumi, K. Muraoka, M. Ichikawa, Chem. Pharm. Bull., 1981, 29 (12), 3706-3712; P. Laackmann, W. Friedrichsen, Tetrahedron, 1996, 52, 5475-5486.].

5

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Kondensation in Gegenwart einer Base, bevorzugt von 1 bis 5 Äquivalenten, insbesondere 2 bis 5 Äquivalenten, einer Base, bezogen auf das Amidin (III), durchzuführen. Als Base kommt z.B. Triethylamin, Pyridin, Picolin, N-Methylimidazol oder Alkalicarbonat in Betracht.

10

Es ist jedoch auch möglich, die Kondensation ohne Zugabe einer Base durchzuführen wobei jedoch durch unvollständige Kondensation die Ausbeute an Verbindung (II) kleiner werden kann.

15

Die Kondensation wird zweckmäßigerweise in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt Methylenchlorid, Chloroform, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, o-Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Ethylacetat, Butylacetat, Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-i-butylketon, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Propylenglykoldimethyl-ether, bei Temperaturen von -10 bis +100°C, bevorzugt 50 bis 80°C, durchgeführt.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden abfiltriert, von Reaktionsnebenprodukten durch Nachwaschen befreit, zum Abtrennen der Salze mit Wasser ausgerührt, abfiltriert und gegebenenfalls getrocknet.

25

Zur Verbesserung der pigmentären Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch einer Feinverteilung, z.B. einer Mahlung, und/oder einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium bei Temperaturen zwischen 40°C und 200°C, gegebenenfalls unter Druck unterworfen werden. Anschließend können die erhaltenen Pigmentsuspensionen auf die übliche Weise filtriert, der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen werden.

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft

einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfilter sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut.

- 5 Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Fettsäuren, fette Öle, Harze und deren
- 10 Umwandlungsprodukte, oder Kunstharze, wie Polykondensate, Polyaddukte, Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste und Phenolharze, wie Novolake oder Resole, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether,
- 15 Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitrile, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Cumaron-Inden- und Kohlenwasserstoffharze, Epoxidharze, ungesättigte Kunstharze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen,
- 20 Wachse, Aldehyd- und Ketonharze, Gummi, Kautschuk und seine Derivate und Latices, Casein, Silikone und Silikonharze; einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Dispersionen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen.
- 25 Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Verbindungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.
- 30 Es ist in manchen Fällen auch möglich, anstelle einer gemahlenden und/oder gefinigten erfindungsgemäßen Verbindung ein entsprechendes Crude mit einer BET-Oberfläche von größer als 2 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt größer als 5 m<sup>2</sup>/g, einzusetzen. Dieser Crude kann zur Herstellung von Farbkonzentraten in flüssiger oder fester



Form in Konzentrationen von 5 bis 99 Gew.-%, allein oder gegebenenfalls in Mischung mit anderen Crudes oder Fertigpigmenten, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in  
5 elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und  
10 Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

15 Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial,  
20 Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit  
25 carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

30 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der beschriebenen Farbmittelpräparation als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-Tinten.

Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wässriger („solvent-based“) Basis, UV-härtbare Tinten sowie solche Tinten, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten.

- 5 Ink-Jet-Tinten auf Lösungsmittelbasis enthalten im Wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 70 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und/oder einer hydrotropen Verbindung. Gegebenenfalls können die lösemittelbasierenden Ink-Jet-Tinten
- 10 Trägermaterialien und Bindemittel enthalten, die im „Solvens“ löslich sind, wie z.B. Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrale, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen dieser Verbindungen.
- Gegebenenfalls können die lösungsmittelbasierenden Ink-Jet-Tinten noch weitere
- 15 Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Netzmittel, Entgaser/Entschäumer, Konservierungsmittel und Antioxidantien.
- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und gegebenenfalls einer zusätzlichen Substanz, die als Grenzflächenvermittler wirkt (Tensid). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis
- 20 15 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 95 Gew.-% organische Lösungsmittel und/oder Grenzflächenvermittler.
- UV-härtbare Tinten enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-% einer oder
- 25 mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser, 0,5 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, 0,5 bis 50 Gew.-% eines strahlungshärtbaren Bindemittels und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines Photoinitiators.
- 30 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60 und ca. 140°C liegt.

Hot-Melt-Ink-Jet-Tinten bestehen im Wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als „Farbstofflöser“), 0 bis 5 Gew.-% Dispergiermittel, 0 bis 20 Gew.-%

- 5 Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. die Kristallisation des Wachses) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

- Die erfindungsgemäßen Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, können  
10 hergestellt werden, indem die erfindungsgemäßen Verbindungen in das Mikroemulsionsmedium, in das nicht-wässrige Medium oder in das Medium zur Herstellung der UV-härtbaren Tinte oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt-Ink-Jet-Tinte eindispersiert werden.

- Zweckmäßigerweise werden die dabei erhaltenen Drucktinten für Ink-Jet-  
15 Anwendungen anschließend filtriert (z.B. über einen 1 µm Filter).

- Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw. „e-inks“) oder  
20 „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

- Bei der Herstellung so genannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelatine, Caseine)  
25 auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung. Darüber hinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-  
30 Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein

aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM-Lack) auf Basis eines mittelöligen, nicht trocknenden Alkydharzes ausgewählt.

- Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich durch gute
- 5 Echtheitseigenschaften aus, insbesondere besitzen sie gleichzeitig hohe Farbstärken und hohe Lösemittlechtheiten oder hohe Lichtechtheiten. Sie enthalten keine für die Umwelt bedenklichen Schwermetalle. Die aufgezählten Eigenschaften qualifizieren die erfindungsgemäßen Pigmente insbesondere zum
- 10 Einsatz als Farbmittel im Druckbereich (insbesondere Druckfarben, Herstellung von Ink-Jet Tinten) sowie zur Verwendung in Lacken und in Kunststoffen, Farbfiltern und Tonern.

In den nachfolgenden Beispielen sind mit dem Begriff Äquivalente Molequivalente gemeint.

15

Beispiele:

A) Herstellung von 1,4-Phenylendimalonsäure:

Zu einer auf 0 bis 5°C gekühlten Suspension aus 78,9 g (0,20 mol)

- 20 1,4-Phenylendimalonsäuretetraethylester in 800 ml Eiswasser werden 56,8 g (0,86 mol) KOH (Pulver, 85 %ig) gelöst in 800 ml Wasser innerhalb von 20 min tropfenweise zugegeben. Anschließend wird für 2,5 h unter Rückfluss erwärmt wobei ca. 180 ml des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch im Eisbad gekühlt und
- 25 tropfenweise mit 1000 ml 2N HCl versetzt (pH 1) und anschließend mit 8 x 500 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Ethylacetat-Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und i. Vak. zur Trockene eingeengt. Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Cyclohexan liefert 41,2 g (73 %), farblose Kristalle vom Schmp. 251 – 254°C.
- 30 Das erhaltene Produkt wird für die Herstellung des 1,4-Phenylendimalonylchlorids eingesetzt.

B) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Malonylchlorid-Derivate  
aus Methylmalonsäure, Phenylmalonsäure und 1,4-Phenylendimalonsäure:

5 Zu einer Lösung aus 1 Equivalent des entsprechenden Malonsäurederivates in  
Dichlormethan werden 4,5 Equivalente Phosphorpentachlorid gegeben und für 2 h  
bei etwa 20°C gerührt. Gelöstes HCl-Gas wird i. Vak. (ca. 200 mbar, 45 min)  
entfernt. Anschließend wird das gesamte Reaktionsgemisch bei etwa 40°C i. Vak.  
zur Trockene eingeeengt. Das erhaltene Malonylchlorid wird direkt in die Synthese  
der mesoionischen Verbindungen („Variante A-D“) eingesetzt.

10

C) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung mesoionischer Pigmente  
Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2  
zusammengefasst.

## 15 Variante A

Zu 2,5 Equivalenten Malonylchlorid-Derivat (Herstellung siehe Allgemeine  
Vorschrift), gelöst in dem verwendeten Lösungsmittel, wird bei Raumtemperatur  
eine Lösung aus 1 Equivalent Amidin in dem verwendeten Lösungsmittel im  
Verlauf von 1,5–3,0 h langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das  
20 Reaktionsgemisch für 18-20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen  
wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen und getrocknet  
(80-100°C).

## Variante B

25 Zu 4 Equivalenten Malonylchlorid-Derivat (Herstellung siehe Allgemeine  
Vorschrift), gelöst in dem verwendeten Lösungsmittel, wird bei 50-60°C eine  
Lösung/Suspension aus 1 Equivalent Amidin und 4,5 Equivalenten Triethylamin in  
dem verwendeten Lösungsmittel im Verlauf von 0,5–3,0 h langsam zugegeben.  
Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 18-20 h unter Rückfluss  
30 gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel  
gewaschen. Der erhaltene Filterpresskuchen wird in Wasser gerührt, filtriert, mit  
Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet (80-100°C).

## Variante C

Zu 4,0 Äquivalenten Malonylchlorid-Derivat (Herstellung siehe Allgemeine  
Vorschrift), gelöst in dem verwendeten Lösungsmittel, wird bei 20°C unter starkem  
Rühren 1 Äquivalent Amidin zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus  
5 4,5 Äquivalenten Triethylamin in dem verwendeten Lösungsmittel im Verlauf von  
0,5–3,0 h langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das  
Reaktionsgemisch für 18-20 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird  
filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Der erhaltene  
Filterpresskuchen wird in Wasser gerührt, filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen  
10 und getrocknet (80-100°C).

## Variante D

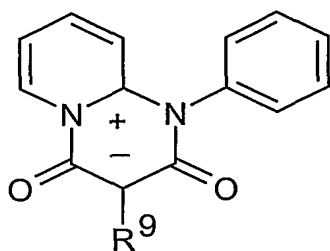
Unter Rückfluss wird zu einer Lösung aus 2,2 Äquivalenten Amidin und 4,5  
Äquivalenten Triethylamin in dem angegebenen Lösungsmittel, tropfenweise im  
15 Verlauf von 0,5–2,5 h eine Lösung aus 1 Äquivalent 1,4-Phenylendimalonylchlorid  
(Herstellung siehe Allgemeine Vorschrift) im angegebenen Lösungsmittel  
zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss für 18-20 h gerührt. Nach  
dem Abkühlen wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen.  
Der erhaltene Filterpresskuchen wird in Wasser gerührt, filtriert und mit Wasser  
20 salzfrei gewaschen und getrocknet (80-100°C).

## D) Nachbehandlung der Pigmente

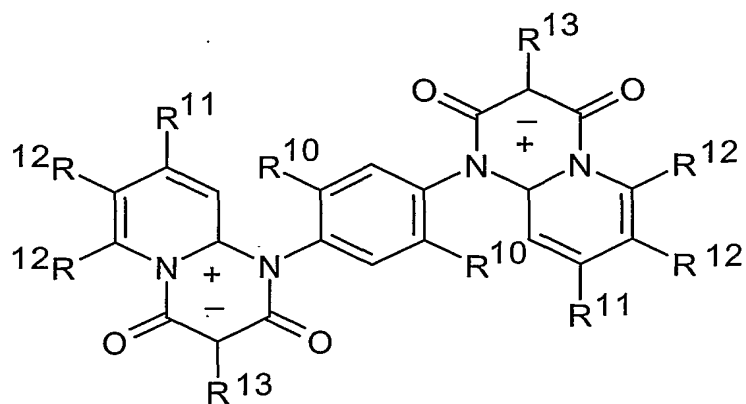
Zur Nachbehandlung wird das erhaltene Rohpigment („Variante A-D“) in dem  
verwendeten Lösungsmittel unter Rückflussbedingungen gerührt, filtriert,  
25 gewaschen, getrocknet (80-100°C) und gemahlen.

Beispiele 1 bis 14:

Beispiele 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele.

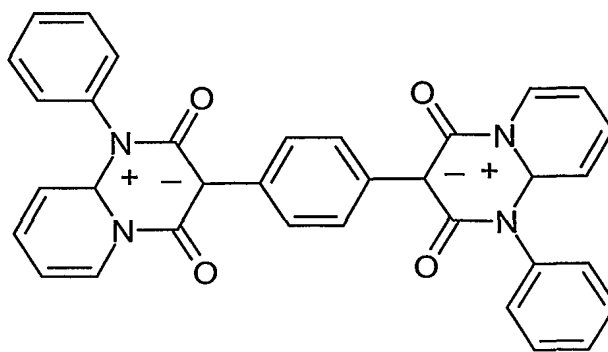


1 - 2



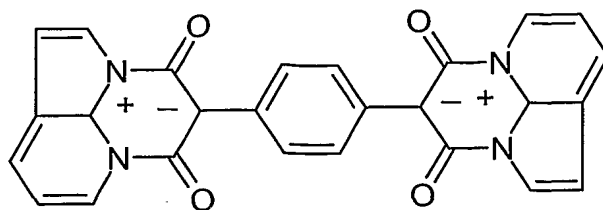
3 - 10

Beispiel	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>
1	Me	--	--	--	--
2	Ph	--	--	--	--
3	--	H	H	H	Me
4	--	H	H	H	Ph
5	--	Me	H	H	Me
6	--	Me	H	H	Ph
7	--	Cl	H	H	Me
8	--	Cl	H	H	Ph
9	--	H	Me	H	Ph
10	--	H	H		Ph

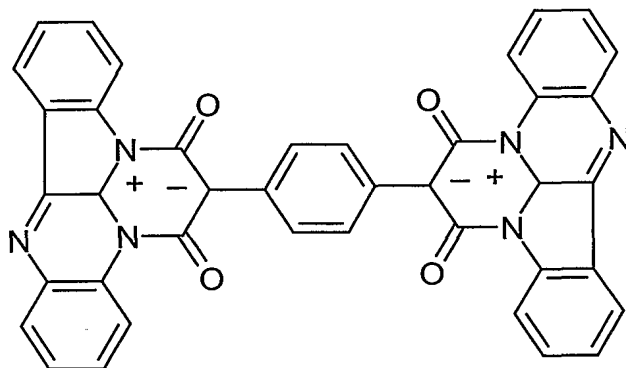


11

15

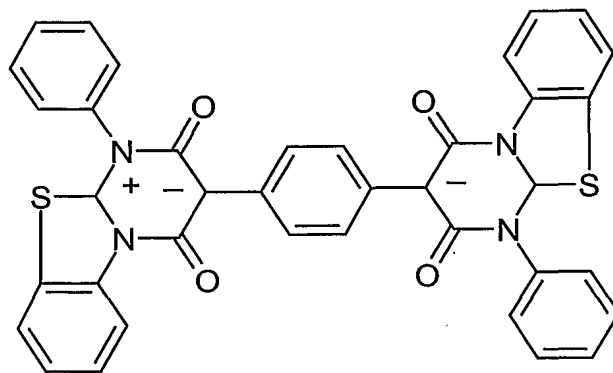


12



13

5



14



Tabelle 1 - Reaktionsbedingungen / Nachbehandlung / Ausbeuten

Bsp.	Variante	Malonylchlorid	Ansatz- größe [mol] <sup>[1]</sup>	Lösungsmittel (Malonylchlorid/ Amidin)	Nachbe- handlung <sup>[2]</sup>	Ausb. [%]
1	A	Methyl-	0.2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (300/250 ml)	--	53
2	A	Phenyl-	0.2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (300/150 ml)	--	34
3	B	Methyl-	0.125	MEK (400/1850 ml)	DMF/MeOH	71
4	B	Phenyl-	0.1	MEK (300/1500 ml)	CHCl <sub>3</sub>	89
5	C	Methyl-	0.1	MEK (500/200 ml)	DMF/CHCl <sub>3</sub>	32
6	C	Phenyl-	0.1	MEK (500/200 ml)	DMF	89
7	B	Methyl-	0.074	CHCl <sub>3</sub> (250/1000 ml)	DMF/i-BuOH	38
8	B	Phenyl-	0.1	CHCl <sub>3</sub> (250/1500 ml)	DMF	66
9	B	Phenyl-	0.08	CHCl <sub>3</sub> (240/1500 ml)	DMF	55
10	C	Phenyl-	0.095	CHCl <sub>3</sub> (500/200 ml)	DMF	87
11	D	1,4-Phenylendi-	0.022	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (50/75 ml)	DMF	64
12	D	1,4-Phenylendi-	0.022	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (50/75 ml)	--	78
13	D	1,4-Phenylendi-	0.022	THF (50/75 ml)	--	89
14	D	1,4-Phenylendi-	0.022	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (50/75 ml)	DMSO	27

<sup>[1]</sup> bezogen auf das Amidin;

5 <sup>[2]</sup> unter Rückfluss 30-60 min.

DMF = Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid, MEK = Methyl ethylketon,  
MeOH = Methanol, THF = Tetrahydrofuran.

Tabelle 2 - Physikalische Daten / Pigmenteigenschaften

10

Bsp.	Pigmentfarbe	Festkörper- fluoreszenz <sup>[3]</sup>	Schmp. [°C]	MALDI-TOF-MS (DHB, m/z, pos. Modus)
1	grünstichig Gelb	ja	275-280	253.2 [M+H], 225.2 [M+H-CO]
2	grünstichig Gelb	ja	237-241	314.4 [M], 286.4 [M-CO]

Bsp.	Pigmentfarbe	Festkörper- fluoreszenz <sup>[3]</sup>	Schmp. [°C]	MALDI-TOF-MS (DHB, m/z, pos. Modus)
3	grünstichig Gelb	ja	374-379	427.4 [M], 399.4 [M-CO]
4	Gelb	ja	352-357	551.6 [M], 522.6 [M-CO]
5	Gelb	ja	377-381	455.6 [M+H]
6	Gelb	ja	368-375	479.8 [M+H], 550.8 [M-CO]
7	Gelb	ja	377-381	493.1, 495.2, 497.1 [M-H], 461.2, 459.2 [M-HCl]
8	Gelb	ja	389-393	618.1, 620.1, 622.1 [M], 619.1, 621.1, 623.1, [M+H], 590.1, 592.1 [M-CO]
9	Gelb	ja	386-391	579.2 [M+H], 550.2 [M-CO]
10	Orange	ja	312-315	651.8 [M+H], 622.7 [M-CO]
11	rotstichig Gelb	ja	372-375	550.3 [M], 522.3 [M-CO]
12	Rot	nein	> 400	446.3 [M]
13	dunkel Grün	nein	> 400	648.8 [M], 621.8 [M+H-CO]
14	Gelb	nein	359-364	662.5 [M], 634.5 [M-CO]

<sup>[3]</sup> im UV-Licht bei 366 nm.

DHB = 2,5-Dihydroxybenzoesäure

MALDI-TOF-MS = Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight –

5 Mass Spectrometry.

Anwendungsbeispiele:

10 In Tabelle 3 sind die Lösemittelechtheiten und Farbstärken der mesoionischen Vergleichsverbindungen 1 und 2 im Vergleich mit den Eigenschaften der durch Dimerisierung erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen 4 und 11 angegeben.

Tabelle 3

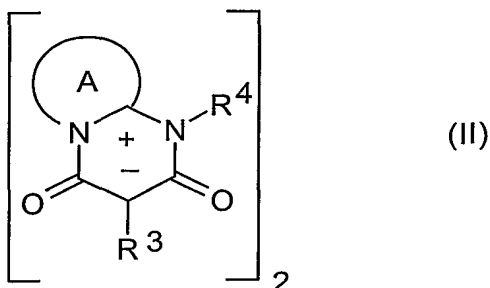
Bsp.	Pigmentfarbe	Lösemittlechtheit	Farbstärke
1	grünstichig Gelb	3	0,10
2	grünstichig Gelb	2	0,06
4	Gelb	3-4	2,40
11	rotstichig Gelb	4-5	1,58

- 5 Die Lösemittlechtheit wurde gegen die 5-stufige Grauskala nach DIN 54002 ermittelt.

Die Farbstärke gibt an, wie viele Teile  $\text{TiO}_2$  notwendig sind, um 1 Teil Buntpigment auf 1/3 Standard-Farbtiefe zu bringen:  $1 : x \text{ TiO}_2$  (Farbstärke und ihre Messung ist definiert nach DIN EN ISO 787-26).

## Patentansprüche:

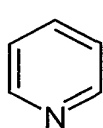
## 1) Dimere Verbindung der Formel (II)



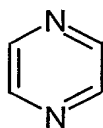
5

wobei die beiden monomeren Einheiten entweder über  $R^3$  oder über  $R^4$  miteinander verknüpft sind;

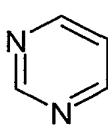
der Ring A ein fünf- oder sechsgliedriger heteroaromatischer Ring der Struktur A1 bis A7 ist



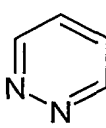
A1



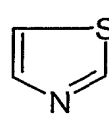
A2



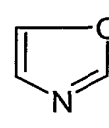
A3



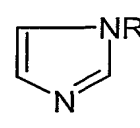
A4



A5



A6



A7

10

wobei die Ringe A1 bis A7 unsubstituiert, mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert und/oder mit einem Benzolring anelliert sind,

einer der Reste  $R^3$  oder  $R^4$  ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy

15 und/oder Halogen substituiertes Phenylradikal,

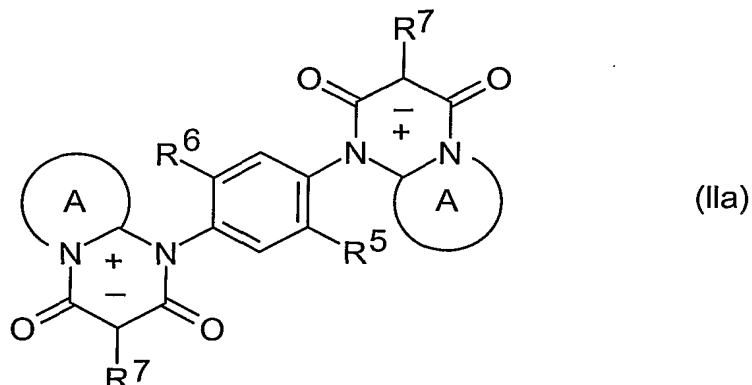
der andere der Reste  $R^3$  oder  $R^4$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, ein

unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy, Nitro, Phenyl, Alkoxycarbonyl,

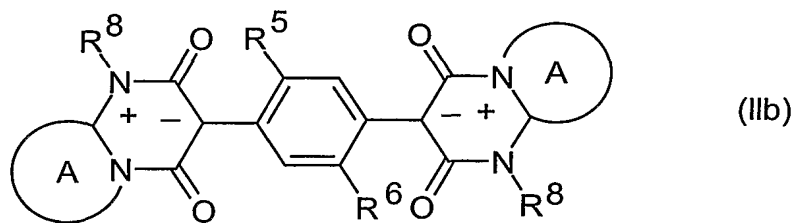
Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Aminocarbonyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder Naphthyl;

20 oder wobei die Gruppe  $NR^4$  zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet, und  $R^3$  ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylradikal ist; und R ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet.

2) Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb)



5



wobei

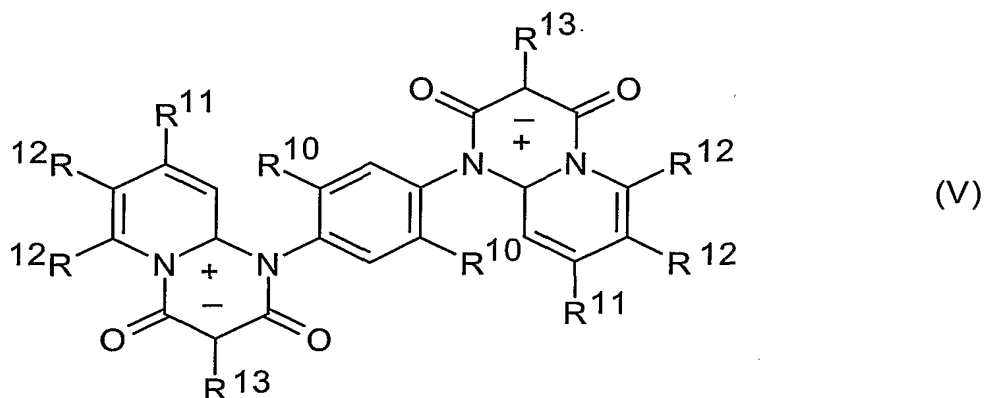
10  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander, für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen stehen;

15  $R^7$  und  $R^8$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit 1, 2, 3 oder 4 Resten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro, Phenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl, Di( $C_1$ - $C_3$ -Alkyl)amino, Di( $C_1$ - $C_3$ -Alkyl)-aminocarbonyl, ( $C_1$ - $C_3$ -Alkyl)-aminocarbonyl, Aminocarbonyl und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl stehen;

oder wobei die Gruppe  $NR^8$  zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet.

20 3) Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeuten.

- 4) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$  und  $R^8$  ein substituiertes Phenylradikal aus der Gruppe 1-, 2-, 3-Methyl-, Ethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Diethylamino-, Chlor-, 2,5-Dichlor-, 3-Chlor-  
 5 4-methyl-, 3-Chlor-4-methoxy- und 4-Nitrophenyl ist.
- 5) Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Formel (V)



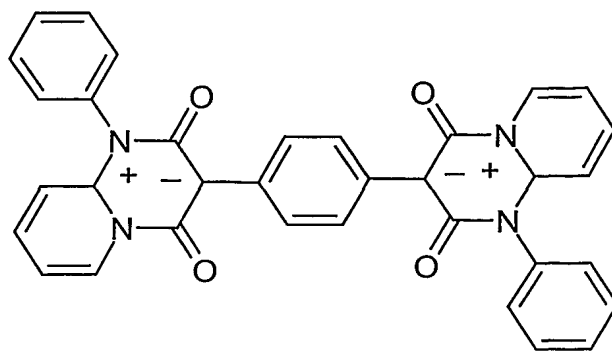
10

worin

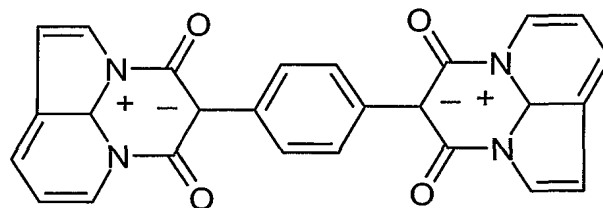
 $R^{10}$  Wasserstoff, Methyl oder Chlor, $R^{11}$  Wasserstoff oder Methyl,

15  $R^{12}$  Wasserstoff oder zwei benachbarte Reste  $R^{12}$  gemeinsam den  
 zweiwertigen Rest  $C_4H_4$ , und  
 $R^{13}$  Methyl oder Phenyl bedeuten.

- 6) Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel  
 (11), (12), (13), oder (14)

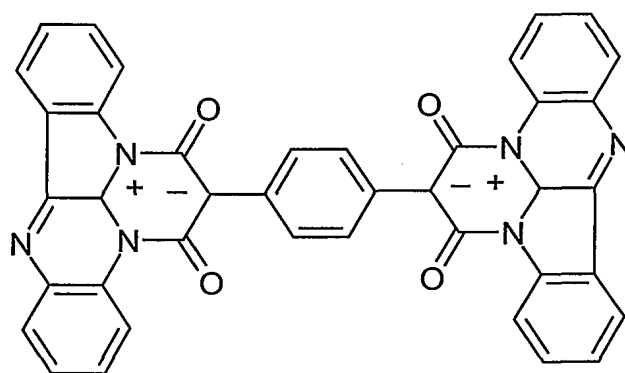


11

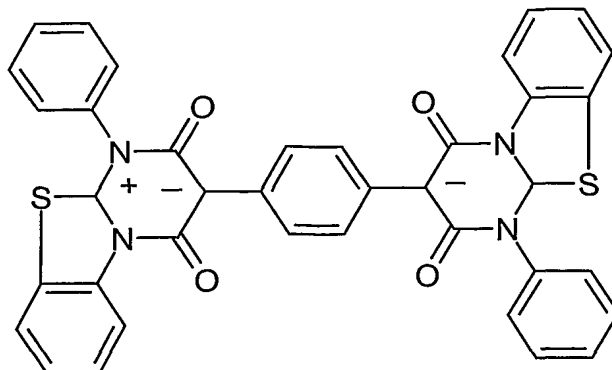


12

5

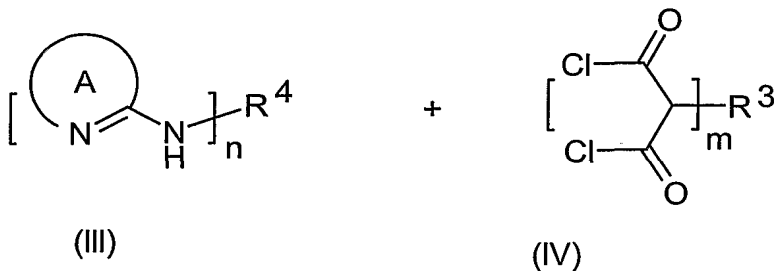


13



14

- 7) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der  
 5 Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder  
 (a) ein Equivalent der Verbindung der Formel (III) mit n gleich 2 mit etwa zwei  
 Equivalenten der Verbindung der Formel (IV) mit m gleich 1; oder  
 (b) ein Equivalent der Verbindung der Formel (IV) mit m gleich 2 mit etwa zwei  
 Equivalenten der Verbindung der Formel (III) mit n gleich 1,  
 10 kondensiert



- 15 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die  
 Kondensation in Gegenwart einer Base erfolgt.
- 9) Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die  
 Verbindung der Formel (II) einer Feinverteilung und/oder Lösemittelbehandlung  
 20 unterzogen wird.



- 10) Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft.
- 5 11) Verwendung nach Anspruch 10 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern, Tinten, Ink-Jet-Tinten, Druckfarben und Saatgut.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000305

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D471/04 C07D471/16 C07D487/16 C07D513/04 C09B57/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 525 591 A (LOTSCH ET AL) 25 June 1985 (1985-06-25) the whole document -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2005

Date of mailing of the international search report

20/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Johnson, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000305

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4525591	A	25-06-1985	DE 3208218 A1	08-09-1983
			DE 3361819 D1	27-02-1986
			EP 0088920 A2	21-09-1983
			JP 58164648 A	29-09-1983
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000305

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D471/04 C07D471/16 C07D487/16 C07D513/04 C09B57/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 525 591 A (LOTSCH ET AL) 25. Juni 1985 (1985-06-25) das ganze Dokument -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Johnson, C

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4525591 A	25-06-1985	DE 3208218 A1	08-09-1983
		DE 3361819 D1	27-02-1986
		EP 0088920 A2	21-09-1983
		JP 58164648 A	29-09-1983
<hr/>			